

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-337439

(43)Date of publication of application : 24.12.1996

(51)Int.Cl.

C03C 17/25
H01J 29/88

(21)Application number : 07-146466

(71)Applicant : CATALYSTS & CHEM IND CO LTD
ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 13.06.1995

(72)Inventor : ISHIZEKI KENJI
SANADA YASUHIRO
ABE KEISUKE
MORIMOTO TAKESHI
HIRAI TOSHIHARU
TAWARASAKO YUUJI

(54) COATING SOLUTION FOR FORMING LOW RESISTANCE FILM, LOW RESISTANCE FILM, MULTILAYERED LOW RESISTANCE FILM AND GLASS ARTICLE WITH THESE FILMS FORMED

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a high grade film excellent in coating appearance at the time of forming a film with a coating soln. contg. electrically conductive fine particles by incorporating a specified salt and electrically conductive fine particles dispersed by the same.

CONSTITUTION: Electrically conductive fine particles of one or more selected from among carbon black, Sn doped In_2O_3 , Sb doped SnO_2 and titanium oxynitride as particles imparting satisfactory antistatic performance and electromagnetic-wave shielding property and a salt represented by the general formula, $\text{RmH}_4\text{-mAX}$ (where R is 1-8C hydrocarbon, $1 \leq m \leq 4$, A is N or P and X is hydroxyl or halogen) are incorporated into a mixture of one or more kinds of solvents such as water, alcohol, ketone and ether, and a soln. contg. the electrically conductive fine particles uniformly dispersed in the salt is prep'd. as a coating soln. by dispersion with a pulverizer such as a colloid mill or a dispersing unit such as a homogenizer. The coating soln. is applied on a substrate and cured by heating to form the objective low resistance film. Such low resistance films are formed as one or more layers of a multilayered film on a substrate to obtain the objective multilayered low resistance film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-337439

(43) 公開日 平成8年(1996)12月24日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/25			C 0 3 C 17/25	A
H 0 1 J 29/88			H 0 1 J 29/88	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-146466	(71) 出願人	000190024 触媒化成工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)6月13日	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
		(72) 発明者	石関 健二 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	真田 恭宏 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低抵抗膜形成用塗布液、低抵抗膜、多層低抵抗膜及びこれらの膜を形成したガラス物品

(57) 【要約】

【構成】 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 水溶液に Sn ドープ In_2O_3 粉末を添加し平均粒径 100nm のゾルとし、エタノール：イソプロパノール：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート：ジアセトンアルコール＝10：40：35：15重量比の液で固形分を均一に分散させ、ブラウン管パネルにスピンコートし加熱して約 100nm 厚の低抵抗膜を得た。

【効果】 導電性微粒子を含む塗布液で成膜し外観に優れた塗膜を形成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性微粒子と、一般式 $R_m H_{4-m} A X$ （Rは炭素数が1～8の炭化水素基、mは1～4の整数、Aは窒素原子又はリン原子、Xはヒドロキシル基又はハロゲン原子）で表される塩とを含有し、前記導電性微粒子が前記塩によって分散されてなる低抵抗膜形成用塗布液。

【請求項2】前記導電性微粒子がカーボンブラック、Snドーパ $I n_2 O_3$ 、Sbドーパ $S n O_2$ 及び酸化チタンから選ばれる少なくとも1種の導電性微粒子である請求項1記載の低抵抗膜形成用塗布液。

【請求項3】請求項1又は2の低抵抗膜形成用塗布液を基体上に塗布し加熱硬化して形成されてなることを特徴とする低抵抗膜。

【請求項4】基体上に形成される多層膜において、前記多層膜のうちの少なくとも1層が請求項3記載の低抵抗膜であることを特徴とする多層低抵抗膜。

【請求項5】基体上に形成される多層膜において、基体側から請求項3記載の低抵抗膜、その上に前記低抵抗膜より低屈折率の膜が順次形成されていることを特徴とする多層低抵抗膜。

【請求項6】請求項3記載の低抵抗膜又は請求項4記載の多層低抵抗膜又は請求項5記載の多層低抵抗膜が表面に形成されてなることを特徴とするガラス物品。

【請求項7】前記ガラス物品が陰極線管用パネルである請求項6記載のガラス物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、陰極線管用パネル等の基体上に適用し低抵抗膜を形成するための塗布液と、それを塗布して得られる着色可能な低抵抗膜、着色可能な多層低抵抗膜及びこれらの膜を形成したガラス物品に関する。

【0002】

【従来の技術】低抵抗膜、着色膜、着色帯電防止膜、低反射帯電防止膜、着色低反射帯電防止膜のコーティング方法は、従来より光学機器のみならず、民生用機器特にTV、コンピュータ装置端末の陰極線管(CRT)に関し多く検討されてきた。

【0003】帯電防止に関しては、特開昭63-76247にブラウン管パネル表面を350℃程度に加熱してCVD法により酸化錫及び酸化インジウム等の導電性酸化物層を設ける方法が提案されている。

【0004】しかしCVD法により帯電防止膜を付与させる手法は、装置コストがかかるうえに、ブラウン管表面を高温に加熱するためブラウン管内の蛍光体の脱落を生じたり、寸法精度が低下する等の問題があった。またこの場合、通常400℃程度の高温を必要とし、低温で焼成した場合充分低抵抗な膜が得られず、また電磁波シールド効果を発現できる低抵抗膜を得にくい問題があつ

た。

【0005】膜の着色に関しては、特開平1-275664に水溶性フタロシアニン化合物を用いる方法が提案されている。また、帯電防止能を持つ着色膜については特開平1-251545にメチルバイオレットを用いた帯電防止膜の記述がある。しかし、これらの着色剤は本質的に絶縁体であり、膜を低抵抗化する際には補助成分として導電物質を添加する必要があつた。

【0006】低反射性に関しては、例えば特開昭61-118931記載の如く、ブラウン管表面に防眩効果をもたせるために表面に微細な凹凸を有する $S i O_2$ 層を付着させたり、フッ酸により表面をエッチングして凹凸を設ける等の方法が採られてきた。

【0007】しかし、これらの方法は外部光を散乱させるノングレア処理と呼ばれ、本質的に低反射層を設ける方法ではないため、反射率の低減には限界があり、またブラウン管等においては解像度を低下させる原因ともなっていた。

【0008】低反射低抵抗膜については特開平3-93136にイオンブレーティング法による光学多層膜を設ける方法が記載されている。しかし、イオンブレーティング法による成膜方法は工業的に安価ではない。

【0009】上記以外の成膜方法としては溶液を基体に塗布した後、加熱及び／又は紫外線を照射する方法が検討されている。溶液の基体への塗布方法は、スピンコート法、ディップコート法、スプレー法、ロールコート法、メナスカスコータ法等種々考えられるが、特にスピンコート法は量産性に優れ、好ましく用いられる。かかる方法によって10nm～1μm程度の膜が形成できる。

【0010】しかし、液中に粒子を分散した溶液でスピンコート塗布する際には、塗膜時に生じる液の流れ跡、粒子の流れた跡、膜乾燥時の粒子の凝集、乾燥ムラ、膜厚差による色ムラ等の問題があり、外観良好な膜を成膜するのは難しい。また、塗布液の基体に対する濡れ性の良し悪し、外気の変動による影響の受けやすさは生産性を悪くする原因となる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前述の課題を解決すべくなされたものであり、導電性微粒子を含む塗布液を用いて成膜した際、塗膜外観の優れた高品位の膜を形成できるようにしたものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、導電性微粒子と、一般式 $R_m H_{4-m} A X$ （Rは炭素数が1～8の炭化水素基、mは1～4の整数、Aは窒素原子又はリン原子、Xはヒドロキシル基又はハロゲン原子）で表される塩とを含有し、前記導電性微粒子が前記塩によって分散されてなる低抵抗膜形成用塗布液を提供する。

【0013】本発明の前記炭化水素基は、アリル基、ビ

ニル基、炭素数が1～8のアルキル基のうちの少なくとも1種であることが、フェニル基等に比較して水溶性に優れるので好ましい。またRが炭素数が9以上の炭化水素基の場合、その塩のもつ疎水性が大きくなり、水溶液中における前記導電性微粒子の分散性が悪くなるので不適當である。

【0014】本発明において、前記導電性微粒子はカーボンブラック、Snドーブ In_2O_3 、Sbドーブ SnO_2 及び酸化窒化チタンから選ばれる少なくとも1種の導電性微粒子であることが良好な帯電防止性、電磁波遮蔽性を得るうえで好ましい。また、カーボンブラック及び／又は酸化窒化チタンを含んでいれば、光波長が380～700nmの領域で光線透過率をほぼ均一に低下できるような着色性（黒色）を付与できるので好ましい。

【0015】前記低抵抗膜形成用塗布液を基体上に塗布し加熱硬化することにより、真空装置等の大がかりな装置を必要とせずに本発明の低抵抗膜がより簡易に形成できる。また基体上に形成される多層膜において、前記多層膜のうちの少なくとも1層を前記低抵抗膜とすれば、低反射性を付与した多層低抵抗膜が得られる。より具体的には、基体側から前記低抵抗膜、その上に前記低抵抗膜より低屈折率の膜が順次形成されていることが、より低反射の膜を形成できるため好ましい。

【0016】前記低抵抗膜又は多層低抵抗膜が表面に形成されてなるガラス物品、特に陰極線管用パネルは、帯電防止性、電磁波遮蔽性に優れ、低反射性、着色（黒色）によるコントラストが向上する陰極線管が製造できる。

【0017】本発明の着色可能な低抵抗膜、低反射性を付与できる多層低抵抗膜はディスプレイ用途に供されるガラス物品等に好ましく用いられる。特に近年はコンピュータ装置の普及にともない、CDT（コンピュータ・ディスプレイ・ターミナル）から放射される電磁波の人体への有害性が問題視されており、この対策としてCDTパネル表面を低抵抗化することにより電磁波漏洩を遮断する試みが行われている。

【0018】真空装置を用いない湿式コートによる塗膜形成法は安価な手法ではあるが、公知の導電物質では電磁波シールド性に充分な高導電性を有せず、さらに着色力をほとんど有しないため、前述の着色に対するニーズをも満足させるためには低抵抗かつ着色力を有する物質を含む塗布液を用いることが好ましい。

【0019】このような観点から鋭意研究を行った結果、カーボンブラック、Snドーブ In_2O_3 、Sbドーブ SnO_2 、酸化窒化チタン等から選ばれる少なくとも1種の導電性微粒子と、前記一般式 $\text{R}_m\text{H}_{4-m}\text{AX}$ で示される塩とを含み、前記導電性微粒子が前記塩に均一に分散した液を含む塗布液を用いることにより、充分な着色が可能な低抵抗膜が製造できることを見いだした。

【0020】特に着色性を付与するには、カーボンブラ

ック、酸化窒化チタンを含有させれば黒色又は黒色がかつた色に着色でき、可視光領域のほぼ全波長領域にわたって均一に透過率を低下させる。

【0021】前記塩及び導電性微粒子を混入させる溶媒には特に限定はなく、水、アルコールあるいはケトン、エーテル、エステル類、アルコールエステル類、ケトンエステル類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、エステルエーテル類のうち1種又は2種以上の混合物からなる有機溶剤が使用できる。

【0022】ガラス物品としての陰極線管は、近年コンピュータ装置端末の表示等に使用される場合高解像度の要求とともにハイコントラストの要求も高まりつつある。しかしコントラストの向上を期してガラス自体の透過率を低下させた場合、ディスプレイの大型化にともなうフェイスプレートの肉厚も厚くなっていくことから、特に大型ディスプレイでは透過率の著しい低下が問題となる。

【0023】本発明ではガラス自体の透過率を下げることなくその表面に膜を形成し、この膜で光吸収を生じさせることによりコントラストの向上を図れる。したがって、種々の肉厚のディスプレイ用ガラスパネルへの適用がきわめて容易である。

【0024】陰極線管の発光スペクトルは複数のスペクトルで構成される。発光スペクトルのバランスを崩さずにコントラストの向上を図るには特定の光吸収を持つ着色膜よりも可視光領域にわたって均一の光吸収をもつ着色膜が好ましい。本発明におけるカーボンブラック、酸化窒化チタンはこのような着色特性も有することがあわせて判明した。

【0025】本発明において用いられる一般式 $\text{R}_m\text{H}_{4-m}\text{AX}$ で表される塩は、 $m=0$ の場合は疎水性が得られず水和層ができるため、低極性の有機溶媒中での前記導電性微粒子の分散性が悪くなるので不適當である。そのため $m=1\sim 4$ とされる。

【0026】一般式 $\text{R}_m\text{H}_{4-m}\text{AX}$ で表される塩と前記導電性微粒子群のうち少なくとも1種を含む液を合成するには導電性微粒子が均一に分散していることが必要である。導電性微粒子の均一分散が可能な手法であれば分散法等は特に限定されず公知の種々の分散法が使用できる。特に好ましくは水又はアルコール等の有機溶媒中に粒子を添加し、コロイドミル、サンドミル、ホモジナイザ、超音波分散器等の市販の粉碎器又は分散器で分散させて得られる。

【0027】さらに上記低抵抗膜形成用塗布液を用いて得られる低抵抗膜上にその低抵抗膜よりも低屈折率を有する膜を形成することにより、解像度を損なうことなく蛍光灯の写り込み等を制御する低反射性をも付与できる。

【0028】一般に、薄膜の光学的性能はその膜を構成する屈折率と膜厚で決定される。ここで一定の屈折率 n

。を有する基体上に屈折率 n を有する薄膜を付着させ、屈折率 n_0 の溶質中より波長 λ の光が入射した場合のエネルギー反射率 R_E は、光が膜中を通過する際の位相差を Δ とすると $\Delta = 4\pi n d / \lambda$ (d :膜厚)であり、 $\Delta = (2m+1)\pi$ 、すなわち位相差 Δ が半波長の奇数倍

$$R_E = \{ (n_2 - n_0 n_s) / (n_2 + n_0 n_s) \}^2$$

【0030】無反射条件を満たすには、数1において $R_E = 0$ とおき、 $n = (n_0 n_s)^{1/2}$ が必要とされる。

2層膜構成に拡張した場合、 $n_s n_1^2 = n_2^2 n_0$ となる。ただし、 n_1 は媒質側層、 n_2 は基体側層の屈折率である。

【0031】ここで $n_0 = 1$ (空気)、 $n_s = 1.52$ (ガラス)を上式に適用した場合、 $n_2 / n_1 = 1.23$ となり、この場合、2層膜構成の最大の低反射性が得られる。勿論 $n_2 / n_1 = 1.23$ を満たさなくても、2層膜の屈折率がこれに近い値をとれる場合低反射性が得られる。したがって、基体側に設ける高屈折率層と媒質側に設ける低屈折率層は両者の屈折率比ができるだけ1.23に近い値を選択するのが望ましい。

【0032】本発明において、所望の低反射膜を得るには、多層膜間の屈折率差と合わせて膜厚も重要な要素である。反射防止性能を有する多層の低反射膜の構成としては、反射防止をしたい波長を λ として、基体側より高屈折率層及び低屈折率層を光学厚 $\lambda/2$ 及び $\lambda/4$ で構成した低反射膜、基体側より中屈折率層、高屈折率層及び低屈折率層を光学厚 $\lambda/4$ 、 $\lambda/2$ 及び $\lambda/4$ で順次形成した3層の低反射膜、基体側より低屈折率層、中屈折率層、高屈折率層及び低屈折率層を光学厚 $\lambda/4$ 、 $\lambda/4$ 、 $\lambda/2$ 及び $\lambda/4$ で順次形成した4層の低反射膜等が典型的な例として知られている。

【0033】また、着色可能で低反射性を有する多層低抵抗膜において低屈折率膜を構成する物質としてはケイ素化合物が屈折率、膜強度の点から好ましく用いられる。

【0034】ケイ素化合物としては $Si(OR')_p$ 、 R'^{4-p} (p は1~4の整数、 R' は炭素数が1~4のアルキル基)で表される化合物又はその部分加水分解物を用いることが好ましい。ケイフッ化水素酸、ホウ酸を含む水溶液に二酸化ケイ素粉末を飽和させてなる溶液より析出させてできるケイ素化合物も使用できる。

【0035】 $Si(OR')_p$ 、 R'^{4-p} で表される化合物又はその部分加水分解物の低抵抗膜上への塗布方法としては、スピンコート法、ディップコート法、スプレー法、ロールコート法、メニスカスコータ法等種々考えられる。特にスピンコート法は量産性、再現性に優れ好ましい。かかる方法によって10nm~1 μ m程度の膜が形成できる。

【0036】本発明の低抵抗膜は高屈折率の導電性微粒子を含有するので、高屈折率を有し上記低屈折率膜との2層で構成した場合、前述の低反射性能が容易に発現さ

るときに極小値をとり、このとき、下記数1のようになる。

【0029】

【数1】

れる。

【0037】本発明において、着色可能な低抵抗膜、多層低抵抗膜を形成する透明基体の材料としては特に限定されず、目的に応じてソーダライムシリケートガラス、アルミノシリケートガラス、ホウケイ酸塩ガラス、リチウムアルミノシリケートガラス、石英ガラス等のガラス、鋼玉等の単結晶、マグネシア、サイアロン等の透光性セラミックス、ポリカーボネート等のプラスチックも使用できる。

【0038】また、本発明の着色可能な低抵抗膜、多層低抵抗膜を形成するガラス物品としては、陰極線管用パネル、ファンネル及びネック、その他ガラス容器、ガラス食器、ガラスブロック、管ガラス等が挙げられ、陰極線管用パネルの画像表示領域にコーティングすると、着色可能な帯電防止膜、電磁波遮蔽膜又は反射防止膜として機能し、高品位のCRTを提供でき、好ましい。

【0039】

【作用】本発明の低抵抗膜形成用塗布液において、前記の一般式 $R_n H_{4-n} A X$ で表される塩は、水溶液中で解離した場合、 $(R_n H_{4-n} A)^+$ イオンは他のカチオンに比べると水和しがたく、水和数が少ない。そのため

$(R_n H_{4-n} A)^+$ がカウンタイオンとして安定化された前記導電性微粒子のゾルは、他のカチオンなどにより安定化されていたゾルとは異なり、水のような高極性の溶媒から低極性の有機溶剤で希釈した場合でも凝集沈澱を生じず、長期的に安定に存在できる。

【0040】このため、塗布液の表面張力、粘性、蒸発速度を制御して、大面積のディスプレイにも容易に塗布でき、液の流れ跡、粒子の流れた跡、膜乾燥時の粒子の凝集、乾燥ムラ、膜厚差異等が少なく、外観が良好にコーティングできる塗布液が得られる。

【0041】また、導電性微粒子ゾルの低極性溶媒中での安定性により、このゾルを含む塗布液を塗布した後乾燥させる工程において、低極性の溶媒が乾燥直前まで膜中に残留したとしても、ゾルが安定して存在するため粒子の凝集が起きず、粒子が最密充填をするので、粒子間の空隙が著しく減少し、高い粒子密度による高屈折率化と導電性微粒子の接触の増大により導電性が向上し低抵抗な膜が得られる。

【0042】

【実施例】以下に実施例(例1~13)及び比較例(例14~19)により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されない。

【0043】(1)透過率評価：日立製作所製スペクト

ロフォトメータ U-3500により視感透過率を測定した。

【0044】(2)導電性評価：着色した低抵抗膜、着色した多層低抵抗膜について、三菱化学製ハイレスタ抵抗測定器により相対湿度30%以下の雰囲気中で膜表面の表面抵抗を測定した。

【0045】(3)耐擦傷性：1kg重の荷重下、消しゴムで膜表面を50回往復後、その表面の傷の付き方を目視で判断した。評価基準は、○：傷が全く付かない、△：傷が多少付く、×：多く傷が付くか剥離、とした。

【0046】(4)視感反射率：着色した多層低抵抗膜について、分光反射スペクトル測定器により膜の380nm～700nmの視感反射率を測定した。

【0047】【例1】10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド($(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$)の水溶液0.3gを添加した水溶液50.3gに、Snが5重量%ドープされた In_2O_3 粉末(一次粒径80nm)10gを添加してサンドミルで2時間粉碎した後、水で酸化物換算固形分濃度10重量%に調整し、平均粒径100nmのゾルを得た(A液)。

【0048】A液をエタノール：イソプロパノール：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート：ジアセトンアルコール＝10：40：35：15重量比の液(この組成の液を、以下、単に希釈液という)で固形分濃度2.5重量%となるように希釈し固形分が均一に分散した液とした後、ブラウン管パネル表面(画像領域)にスピスコータで100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後160℃で30分間加熱し約100nmの厚さの低抵抗膜を得た。

【0049】【例2】Snが5重量%ドープされた In_2O_3 粉末のかわりに、カーボンブラック(商品名MOGUL-L、キャボット・スペシャリティ・ケミカルズ・インコーポレーテッド製)10gを添加した他は例1と同様にして、平均粒径130nmのゾルを得た(B液)。

【0050】A液とB液を10：1重量比となるように混合し、さらに希釈液で固形分濃度2.6重量%となるように希釈し固形分が均一に分散した液とした後、例1と同様に処理して約100nmの厚さの着色低抵抗膜を得た。

【0051】【例3】Snが5重量%ドープされた In_2O_3 粉末のかわりに、Sbが15mol%ドープされた SnO_2 粉末(一次粒径10nm)10gを添加し、サンドミルで2時間のかわりに16時間粉碎した他は例1と同様にして、平均粒径50nmのゾルを得た(C液)。

【0052】C液とB液を7：3重量比となるように混合し、さらに希釈液で固形分濃度0.3重量%となるように希釈し固形分が均一に分散した液とした後、例1と同様に処理して約100nmの厚さの着色低抵抗膜を得た。

得た。

【0053】【例4】Snが5重量%ドープされた In_2O_3 粉末のかわりに、酸化チタン10gを添加し、サンドミルで2時間のかわりに4時間粉碎した他は例1と同様にして、平均粒径90nmのゾルを得た(D液)。

【0054】A液とD液を7：3重量比となるように混合し、さらに希釈液で固形分濃度0.3重量%となるように希釈し固形分が均一に分散した液とした後、例1と同様に処理して約100nmの厚さの着色低抵抗膜を得た。

【0055】【例5】A液を水からエタノールに溶媒置換し、平均粒径100nmのエタノールゾルを得た(E液)。E液を希釈液で固形分濃度2.5重量%となるように希釈し固形分が均一に分散した液とした後、例1と同様に処理して約100nmの厚さの低抵抗膜を得た。

【0056】【例6】B液を水からエタノールに溶媒置換し、平均粒径130nmのエタノールゾルを得た(F液)。E液とF液を10：1重量比となるように混合し、さらに希釈液で固形分濃度2.6重量%となるように希釈し固形分が均一に分散した液とした後、例1と同様に処理して約100nmの厚さの着色低抵抗膜を得た。

【0057】【例7】テトラメチルアンモニウムヒドロキシドのかわりに、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドを用いた他は例1と同様に行い、約100nmの厚さの低抵抗膜を得た。

【0058】【例8】テトラメチルアンモニウムヒドロキシドのかわりに、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシドを用いた他は例1と同様に行い、約100nmの厚さの低抵抗膜を得た。

【0059】【例9】 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ のエタノール溶液(酸化物換算固形分5重量%)に、pH2.8に調整した硝酸酸性水溶液を、 SiO_2 (固形分)：水＝8mol：1molになるように添加し、1時間攪拌した後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート：イソプロパノール：ジアセトンアルコール＝5：4：1重量比に調整された混合有機溶媒で固形分濃度1.0重量%となるように希釈した(G液)。

【0060】160℃、30分の加熱処理のかわりに60℃、10分の加熱処理とした他は例1と同様にして約110nmの厚さの膜を得た。この膜の上にG液をスピスコータで100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後160℃で30分間加熱し約100nmの厚さの多層低抵抗膜を得た。

【0061】【例10】160℃、30分の加熱処理のかわりに60℃、10分の加熱処理とした他は例2と同様にして約110nmの厚さの膜を得た。この膜の上にG液をスピスコータで100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後160℃で30分間加熱し約100nm

mの厚さの着色した多層低抵抗膜を得た。

【0062】[例11] 160℃、30分の加熱処理のかわりに60℃、10分の加熱処理とした他は例4と同様にして約105nmの厚さの膜を得た。この膜の上にG液をスピンコートで100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後160℃で30分間加熱し約100nmの厚さの着色した多層低抵抗膜を得た。

【0063】[例12] 160℃、30分の加熱処理のかわりに60℃、10分の加熱処理とした他は例5と同様にして約105nmの厚さの膜を得た。この膜の上にG液をスピンコートで100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後160℃で30分間加熱し約100nmの厚さの着色した多層低抵抗膜を得た。

【0064】[例13] 160℃、30分の加熱処理のかわりに60℃、10分の加熱処理とした他は例6と同様にして約100nmの厚さの膜を得た。この膜の上にG液をスピンコートで100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後160℃で30分間加熱し約100nmの厚さの多層低抵抗膜を得た。

【0065】[例14] 水酸化カリウムによってpH11に調整された水溶液50gにSnが5重量%ドープされたIn₂O₃粉末（一次粒径80nm）10gを添加してサンドミルで2時間粉碎した後、水で酸化物換算固形分濃度10重量%に調整し、平均粒径100nmのゾルを得た（H液）。

【0066】H液を希釈液で固形分濃度2.5重量%となるように希釈した後、例1と同様に処理して約100nmの厚さの低抵抗膜を得た。

【0067】[例15] 水酸化カリウムによってpH11に調整された水溶液50gに例2で用いたと同じカーボンブラック10gを添加してサンドミルで2時間粉碎処理を行った後、水で濃度10重量%に調整し、平均粒

径130nmのゾルを得た（I液）。

【0068】H液とI液を10:1重量比となるように混合し、さらに希釈液で固形分濃度2.6重量%となるように希釈した後、例1と同様に処理して約100nmの厚さの着色低抵抗膜を得た。

【0069】[例16] 水酸化カリウムのかわりに、水酸化リチウムによってpH11に調製した他は例14と同様にして、平均粒径100nmのゾルを得た（J液）。

【0070】J液を水:エタノール=80:20重量比の液で固形分濃度2.5重量%となるように希釈した後、例1と同様に処理して約100nmの厚さの低抵抗膜を得た。

【0071】[例17] G液の溶媒を水からエタノールに溶媒置換したが粒子が凝集し、エタノールゾルは得られなかった。

【0072】[例18] 160℃、30分の加熱処理のかわりに60℃、10分の加熱処理とした他は例16と同様にして約110nmの厚さの膜を得た。この膜の上にG液をスピンコートで100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後160℃で30分間加熱し約100nmの厚さの2層膜を得た。

【0073】[例19] 160℃、30分の加熱処理のかわりに60℃、10分の加熱処理とした他は例17と同様にして約110nmの厚さの膜を得た。この膜の上にG液をスピンコートで100rpmの回転速度で60秒間塗布し、その後160℃で30分間加熱し約100nmの厚さの2層膜を得た。

【0074】例1~19において作製された膜の評価結果を表1に示す。

【0075】

【表1】

	透過率低下 (%)	表面抵抗値 (Ω/\square)	視感反射率 (%)	耐擦傷性	塗膜後の外観
例1	—	5×10^4	—	○	良好
例2	18.0	1×10^5	—	△	良好
例3	18.5	3×10^5	—	△	良好
例4	16.5	2×10^5	—	○	良好
例5	—	4×10^4	—	○	良好
例6	19.0	8×10^4	—	○	良好
例7	—	5×10^4	—	○	良好
例8	—	6×10^4	—	○	良好
例9	—	6×10^4	0.5	○	良好
例10	18.5	2×10^5	0.8	○	良好
例11	18.0	3×10^5	0.5	○	良好
例12	15.5	3×10^5	0.7	○	良好
例13	—	6×10^4	0.4	○	良好
例14	—	8×10^5	—	△	乾燥ムラ発生
例15	22.0	5×10^5	—	△	凝集欠点多数発生
例16	—	3×10^5	—	△	放射状スジ発生
例17	ゾル中粒子が凝集してしまい成膜できず。				
例18	—	3×10^7	2.2	○	乾燥ムラ発生
例19	23.5	2×10^9	2.5	○	凝集欠点多数発生

【0076】

【発明の効果】本発明の低抵抗膜形成用塗布液は、従来技術ではなし得なかった、塗膜外観等の点において高品

位で、着色及び帯電防止性、電磁遮蔽性 ($10^6 \Omega/\square$ 未満の表面抵抗値が必要)も発揮しうる低抵抗膜を作製できる。

フロントページの続き

(72)発明者 阿部 啓介
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 森本 剛
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 平井 俊晴
福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒
化成工業株式会社若松工場内

(72)発明者 俵迫 祐二
福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒
化成工業株式会社若松工場内